

Document 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-181308

(43)Date of publication of application : 07.08.1991

(51)Int.Cl.

B01D 39/14

B01J 47/12

C02F 1/42

G21F 9/06

G21F 9/12

(21)Application number : 01-320239

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 08.12.1989

(72)Inventor : YAMADA TAKU
KURIMOTO MAKOTO
OCHI HIROSHI
SHIBUYA KIYOSHI

(54) ION EXCHANGE FILTER MEDIUM AND TREATMENT OF WASTE WATER USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To considerably reduce the volume of radioactive waste by using a filter medium having a pore distribution in which pores of $\leq 10\mu\text{m}$ diameter account for a specified percentage and the total pore volume within a specified range.

CONSTITUTION: An ion exchange filter medium is composed of synthetic fibers having ion exchange groups such as sulfonic acid, iminodiacetic acid or quat. ammonium salt groups and synthetic fibers having no ion exchange group. The pore distribution of the filter medium is regulated so that pores of $\leq 10\mu\text{m}$ diameter exceed 50% of all the pores and the total pore volume is regulated to 1-5cc/g. When radioactive waste water is treated with this ion exchange filter medium, the adsorption of dissolved radioactive ions and the separation of radioactive suspended solids are simultaneously performed.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-181308

⑤ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月7日

B 01 D 39/14
B 01 J 47/12
C 02 F 1/42
G 21 F 9/06
9/12

5 2 1
5 1 2

B 6703-4D
H 8017-4G
A 6816-4D
M 6923-2G
J 6923-2G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 イオン交換濾材およびそれを用いた排水の処理方法

⑮ 特 願 平1-320239

⑯ 出 願 平1(1989)12月8日

⑰ 発 明 者 山 田 卓 東京都中央区日本橋2丁目7番9号 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者 栗 本 誠 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者 越 智 弘 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
⑰ 発 明 者 渡 谷 深 司 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内
⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換濾材およびそれを用いた排水の
処理方法

2. 特許請求の範囲

1. イオン交換基を有する合成繊維とイオン交換基を有しない合成繊維を組合せてなる濾材に於いて、該濾材中の細孔径のうち10μ以下の占める割合が50%を超える細孔分布であり、且つ累計細孔容積が1~5cc/gの範囲であることを特徴とするイオン交換濾材。

2. 放射性排水中の放射性溶存イオンの吸着と放射性懸濁物質の透過を請求項1記載のイオン交換濾材を用いて同時に行うことを特徴とする放射性排水の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水処理用の濾材に関する。特に放射性排水の処理に適する濾材に関する。

(従来の技術)

放射性元素を取扱う設備では、常に放射性廃棄物の環境放出量を基準値以下に規制する必要があり、気体、液体、固体のいかんを問わず放射性廃棄物の処理に種々の工夫、改良がなされてきている。

就中、放射性イオンや放射性懸濁物質(以下、放射性物質と総称する)を含有する放射性排水、特に原子力発電所で発生する大量の放射性排水の処理は、従来の方法ではその分離取出された放射性廃棄物の量が多く、減容化の技術を含めて最重要課題の一つである。

原子力発電所の放射性排水のうち、例えば機器ドレンはコバルト60、マンガン54等の放射性イオンと共に、ヘマタイトまたはマグネタイトを主成分とする非常に微細な放射性懸濁物質を含んでいる。

これまで機器ドレンの処理法としては、主に粉末イオン交換樹脂をブレコートして濾過した後、濾液を再脱塩する方法が行われてきた。この方法は多量のフィルタースラッジを発生する

ので、電磁濾過器を用いて懸濁物質の大部分を分離した後、限外濾過器により残余の微細な懸濁物質を分離し、次いでその濾液をイオン交換樹脂を通して脱塩する方法も試みられている（火力原子力発電31(4)65~75）。

また、イオン交換基を有する合成繊維とセルロースとからなるイオン交換濾材を用いて濾過し、次いで捕集された放射性物質を含むイオン交換濾材を焼却する方法（特開昭61-13195号公報）も知られている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、イオン交換樹脂を用いる方法においては懸濁物質は電磁濾過器、限外濾過器の逆水洗液からクラッドスラリーとして取出されるにとどまり、さらにイオン交換樹脂は燃焼に際して発熱量が大きいために温度が著しく高くなり、炉を損傷するほか煤の発生及びゆだれ（溶融）を起こして完全燃焼できないために、燃焼処理ができずにドラム缶に詰めてセメント固化等をせざるを得ず、廃棄物の減容化にはお

0%以上を占める細孔分布をもち、累計細孔容積が1~5cc/gの範囲であることを特徴とするイオン交換濾材およびこの濾材を用いる放射性排水の処理方法である。

10μ以下の細孔径の占める割合が50%以下であると、放射性懸濁物質（SS成分）の捕捉率が低下してしまう。又、累計細孔容積が1cc/g以下ではSS成分による濾材の目詰まりが著しく、SS捕捉量が低下して濾材の寿命が短い。又、累計細孔容量が5cc/gを越えると濾材の強度が低下し、その取扱いが困難となる。

放射性排水としては、原子力発電の復水、炉水機器ドレンの他、床ドレン、燃料プール水、作業衣等の洗濯排水が挙げられるが、対象排水はこれらに限られるものではなく、放射性の医療排水、実験排水等も含まれる。

イオン交換基を有する合成繊維（以下、IEFと称する。）は市販されており、例えばポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリステレン等の合成繊維にスルホン酸基、イミノジ酢酸

のずから限度がある。

また、イオン交換基を有する合成繊維とセルロースとからなるイオン交換濾材を用いて濾過する方法は燃焼性及び減容化の点で優れているが、使用中バクテリアの発生がみられ、目詰まりを起こし、長期間の使用には適しない。セルロースは剛性が小さく、長期間使用して差圧が上昇すると共に圧密化し、目詰まりを起こし易くなり、このためにも長期間の使用には適しない。

本発明の目的は放射性排水の処理にあたり、上記のような欠点を排除し、放射性物質を効率よく除去すると共に、放射性物質の捕捉容量が大きい、すなわち濾材の濾過寿命が長く、且つ、放射性廃棄物の大幅な減容化を可能とする濾材を提供するにある。

（課題を解決するための手段）

すなわち本発明は、イオン交換基を有する合成繊維とイオン交換基を有しない合成繊維とからなる濾材において、10μ以下の細孔径が5

基、四級アンモニウム塩基等の官能基を化学的に結合させて作られる。

IEFはその繊維径及び繊維長に限りがあり、IEFだけでは濾過性能の良い濾材は得られ難い。IEFとイオン交換基を有しない合成繊維を混合することにより濾過性能が調整される。イオン交換基を有しない合成繊維としては、所謂テロン、ナイロンと呼ばれるポリエステル繊維、ポリアミド繊維やポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリ酢酸ビニル系繊維等の一般に市販されている合成繊維が用いられる。

本発明でいう10μ以下の細孔径が50%以上の細孔分布を持つためには、イオン交換基を有しない合成繊維の繊維径が約5μ以下であり、濾材に約30重量%以上、好ましくは50%以上含有する必要がある。すなわち濃度が約0.1デニール以下の合成繊維、或いはフィブリル化された合成繊維が用いられる。フィブリル化された合成繊維とは、例えばポリエステルに該ポリエステルと非相溶性のアルカリ可溶成分をブ

レンドし、成形後可溶成分を抽出し、叩解により、微細繊維状にフィブリル化する。ケブラー繊維等の高配向性繊維をホモジナイザー処理或いは叩解機等を用いてフィブリル化するなどが挙げられるがこれらに限定されるものでなく、要はその径が約5 μ 以下のものであればよい。

濾材に強度、剛性を与えるために、1～5デニールの合成繊維を約20%以下の含有量で用いることができる。これらの繊維は濾材を乾燥、熱処理或いは熱圧処理したときに部分的に溶解して繊維同志を接合することができる、所謂バインダー繊維であることが好ましい。例えば、ポリオレフィン繊維、塩化ビニル系共重合繊維、融点の異なる二種のポリマーからなる芯-サヤ構造繊維或いは対称型のバイメタル繊維などが挙げられる。

本発明の濾材は通常の抄紙法などでシート化することにより得られる。更に必要ならば熱処理を行ってもよい。しかし、過度の熱圧処理は累計細孔容積を著しく小さくするために好ま

してから焼却される。焼却により生じた灰は常法の放射性廃棄物処理法によりガラス固化、セメント固化またはそのままドラム缶詰される。

本発明のイオン交換濾材の用途は放射性排水の処理に限られるものではなく、通常の水処理、または気体処理に用いることができる。処理残滓を特に少なくする必要のある有害物を含む流体の処理に好ましく用いられる。

(発明の効果)

本発明によって、従来最低2段階で行われていた放射性排水中の懸濁物の濾別と溶解イオンの捕集とを、一つの装置で同時に長期間行うことができるために、従来法に比べて装置面積を小さくすることができ、且つ捕集した放射性物質をイオン交換濾材と共に容易に焼却処理することができ、放射性廃棄物の大幅な減容化が可能である。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定され

ない。又、シート状にするだけでなく、ブロック状に成形してもよい。

実装置においては、使用場所、対象流体、流量、圧力、イオンの種類および濃度、クラッド濃度、クラッド粒径分布等によりイオン交換濾材を組合せて用いられる。目的に合わせて、通常イオン交換濾材を1～10枚重ね合わせて使用されるが、コンパクトで濾過面積が大きく、且つ単位濾過面積当たりのクラッド捕捉量を大きくするため、スパイラル状のモジュールに成形して用いることができる。

通常、使用済のイオン交換濾材は付着した濾滓と共に濾過器中で減圧通気乾燥後、器外に取出し、必要により粉碎し、単独または他の廃棄物と混合して焼却する。焼却は通常の放射性廃棄物処理用の焼却炉で行うことができ、ゆだれを起こすことなく、比較的低温で円滑且つ安全に進行して灰分を残すだけとなる。

放射性強度が強く、直ちに焼却できない場合には、一定期間遮蔽して保管し、放射能が減少

ない。

試験方法

- (1) 細孔分布及び累計細孔容積は水銀圧入法によって測定した。
- (2) 濾過試験は第1表の粒度分布を有するヘマトイトが主成分であるベンガラをFe濃度として10ppm及びCoイオン10ppbを含む模擬排水を用いて行った。濾過寿命は濾過を開始してから圧力上昇が2kg/cm²に到達するまでの時間として、SS捕捉量は濾過前後の濾材の重量差から算出した。

第 1 表

ベンガラの粒径	重 量 %
0～2 (μ m)	8
～4	80
～6	10
～8	1
～10	1

実施例1～3、比較例1～3

PVA系繊維にイミノジ酢酸基を結合させた

イオン交換繊維（陽ニチビ製、イオン交換容量 2.2 meq/g・fiber）、0.1 デニールのポリエステル繊維、ケブラー繊維をホモジナイザー処理してフィブリル化した微細化繊維（ダイセル化学工業製、MFC-400）、及びポリオレフィン系複合バインダー繊維（チッソ製、E-chop、3 d × 5 mm）を第2表に示す割合で水中に混合分散して常法により抄紙、プレスして持水後、シリンダドライヤーにて115℃で乾燥して濾材を得た（実施例1、3）。又、実施例1の濾材を115℃の熱板間にはさみ加圧して更に緻密化した濾材を得た（実施例2）。

0.1 デニールのポリエステル繊維の一部又は全部を0.5 デニールのポリエステル繊維に代えて同様にして濾材を得た（比較例1〜2）。又、強度の熱圧処理を施した濾材を得た（比較例3）。

上記の濾材の細孔分布および累計細孔容積の測定結果を第2表に示す。なお、濾材の坪量はいずれも100 g/m²である。

第2表

		配合割合 (%)			厚さ (mm)	細孔分布 (%)			累計細孔容積 (cc/g)
		16F	0.1d PET	0.5d PET		10μ>	〜30μ	30μ<	
			PA12/γ-纖維						
実施例	1	25	60	—	0.49	51	38	11	3.36
	2	25	60	—	0.29	77	15	8	1.39
	3	30	35	15・	0.51	60	31	9	3.60
比較例	1	25	—	60	0.71	3	76	21	3.92
	2	25	30	30	0.52	34	53	13	3.64
	3	25	60	—	0.20	83	15	2	0.90

* ケブラーの微細化繊維（ダイセル化学工業製、MFC-400）

また上記濾材を用い、濾過面積13.6 cm²、濾過速度1 m/hrで濾過試験を行った結果を第3表に示す。濾過試験時間におけるCoイオンの除去率はいずれも100%であった。

第3表

実施例	比較例	濾過開始24時間後のSS除去率 (%)		濾過寿命 (時間)
		1	2	
1	2	98	168	144
2	3	100	192	72
3	4	30	76	96

実施例4

実施例1及び実施例2において、バインダー繊維をポリエステル系芯サヤ繊維（ユニチカ製、メルティ4080、2 d × 5 mm）に代えた以外は同様にして濾材を得た。得られた濾材を4-1、4-2とし、特性を第4表に示す。

坪量はいずれも100 g/m²である。

この濾材4-1を1枚、4-2を2枚、合計3枚重層して、濾過面積0.35 m²、濾過速度0.2 m/hrで濾過試験を行った結果は下記のようなであった。

- ・SSの初期もれ（24時間以内）：なし
- ・濾過寿命：2592時間
- ・SS捕捉量：3029 g/m²
- ・Coイオンの捕捉率：100%

比較例4

比較例1及び2において、バインダー繊維をポリエステル系芯サヤ繊維（ユニチカ製、メルティ4080、2 d × 5 mm）に代えた以外は同様にして濾材を得た。得られた濾材を4-3、4-4とし、特性を第4表に示す。坪量はいずれも100 g/m²である。

この濾材4-3を1枚、4-4を2枚、合計3枚重層して、濾過面積0.35 m²、濾過速度0.2 m/hrで濾過試験を行った結果は下記のようなであった。

SSの初期もれ : 200時間迄あり
 濾過寿命 : 672時間
 SS捕捉量 : 763g/m²
 Coイオンの捕捉率 : 100%

実施例5

実施例4と同じ濾材構成(3枚重層)で、濾過面積が2.40m²を有するスパイラルモジュールを形成し、これを組み込んだ濾過装置で濾過テストを行った後、濾過後のモジュールを朋来鉄工所製のKB-40型粉砕機を使い、焼却炉に供給できる大きさに粉砕した。

粉砕したモジュール片を縫固体焼却パイロットプラント(日本碍子㈱)で焼却させた。モジュール片のみの専焼においても、黒煤の発生もなく700~800℃で穏やかに燃焼した。

排ガス中のHCl、SO_x、NO_xは共に検出限度以下であった。

この時の減容比は1/12であり、大幅な減容化が達成された。

第 4 表

	濾材	配合割合(%)				厚さ (mm)	細孔分布(%)			累計細孔容積 (cc/g)
		IEP	0.1d PET	0.5d PET	ハイパー 繊維		10μ>	~30μ	30μ<	
実施例4	4-1	25	60	—	15	0.49	53	37	10	3.28
	4-2	25	60	—	15	0.30	73	20	7	1.42
比較例4	4-3	25	—	60	15	0.70	8	72	20	3.90
	4-4	25	30	30	15	0.53	35	52	13	3.59